

LG/amt

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 9月21日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-289444

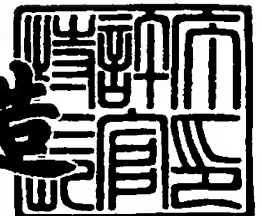
出 願 人  
Applicant(s):

ホーヤ株式会社

2001年12月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3108140

【書類名】 特許願

【整理番号】 99638H

【提出日】 平成13年 9月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 4/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 山下 俊晴

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 ホーヤ株式会社内

    【氏名】 米田 嘉隆

【特許出願人】

    【識別番号】 000113263

    【氏名又は名称】 ホーヤ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100092635

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100096219

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007663

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 1 - 2 8 9 4 4 4

【包括委任状番号】 9803325

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 偏光ガラス及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基体の少なくとも表面層に配向分散された形状異方性粒子を含む偏光ガラスであって、前記ガラス基体が w t % で表示して、

$\text{SiO}_2$  50～65%、

$\text{B}_2\text{O}_3$  15～22%、

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0～4%、

$\text{ZrO}_2$  2～8%、

$6\% < \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 < 12\%$ 、

$\text{R}_2\text{O}$  6～16% (但し、R は Li、Na 及び K の少なくとも 1 つである)

$\text{Li}_2\text{O}$  0～3%、

$\text{Na}_2\text{O}$  0～9%、

$\text{K}_2\text{O}$  4～16%、

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ 、

BaO および / または SrO 0～7%、

$\text{TiO}_2$  0～3%

以上から実質的になる組成 100 w t % に対し、

Ag 0.15～1.0%、

Cl および / または Br Ag の化学当量以上

を少なくとも含み、

前記形状異方性粒子が金属 Ag 粒子であることを特徴とする偏光ガラス。

【請求項 2】 BaO を 0.5～5 w t % 含むことを特徴とする請求項 1 に記載の偏光ガラス。

【請求項 3】 CuO を 0.002～0.03 w t % さらに含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の偏光ガラス。

【請求項 4】 CuO を実質的に含まず、実質的にフォトクロミック特性を示さないことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の偏光ガラス。

【請求項 5】 ガラス基体の少なくとも表面層に配向分散された形状異方性粒子を

含む偏光ガラスの製造方法であって、wt %で表示して、

$\text{SiO}_2$  50～65%、

$\text{B}_2\text{O}_3$  15～22%、

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0～4%、

$\text{ZrO}_2$  2～8%、

$6\% < \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 < 12\%$ 、

$\text{R}_2\text{O}$  6～16% (但し、RはLi、Na及びKの少なくとも1つである)、

$\text{Li}_2\text{O}$  0～3%、

$\text{Na}_2\text{O}$  0～9%、

$\text{K}_2\text{O}$  4～16%、

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ 、

BaOおよび/またはSrO 0～7%、

$\text{TiO}_2$  0～3%、

以上から実質的になる組成100wt %に対し、

Ag 0.15～1.0%、

Clおよび/またはBr Agの化学当量以上

を少なくとも含むガラスを熱処理してハロゲン化銀粒子を析出する工程と、前記ガラスを線引きすることによってガラス中のハロゲン化銀粒子を伸長する工程と、ガラス中の伸長されたハロゲン化銀粒子の少なくとも一部を還元して金属銀粒子にする工程を含むことを特徴とする偏光ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば光アイソレータなどの光学部品に使用される偏光ガラスに関するものであり、特に、形状異方性の金属銀粒子を含有する高性能な偏光ガラスに関する。さらに本発明は、上記偏光ガラスの製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、形状異方性の金属銀粒子を含有する偏光ガラスとしては、例えば特公平

2-40619号公報（従来例1）及び特開昭56-169140号公報（従来例2）に記載された方法を用いて製造したものがある。

これらの方法は、ハロゲン化銀を含有するガラスを熱処理してハロゲン化銀を析出させ、ガラスを伸長することによりハロゲン化銀粒子を延伸し、その後還元雰囲気中で熱処理することによりハロゲン化銀粒子を銀に還元することにより、形状異方性を有する銀粒子を含有する偏光ガラスを製造するものである。

#### 【0003】

例えば、従来例1には具体的に次のような方法が記載されている。

(a) 銀と、塩化物、臭化物およびヨウ化物よりなる群から選択された少なくとも1つのハロゲン化物とを含有するガラス用パッチを溶融し必要とされる形状のガラス素地に成形する段階、(b) 前記ガラス素地をその歪点以上でありかつその軟化点を50℃以上超えないような温度において、AgCl, AgBrおよびAgIより成る群から選択された直径約200～5000Åのハロゲン化銀粒子を生成させるに十分な時間保持する段階、(c) 前記ガラス素地をアニール点以上かつ前記ガラスの粘度が約 $10^8$ ポイズとなる点以下の温度において前記粒子が縦横比5:1以上に伸長され応力方向に整列するように応力下で伸長する段階、および(d) 前記伸長された素地を約250℃以上でありかつ前記ガラスのアニール点を約25℃以上超えない温度において、前記ハロゲン化銀粒子の少なくとも一部を還元し銀元素として前記伸長された粒子内部もしくは表面に析出させるに十分な時間、還元環境に暴露する段階、より成ることを特徴とする、AgCl、AgBrおよびAgIより成る群から選択されたハロゲン化銀粒子を含有するガラスから放射スペクトルの赤外域において優れた偏光特性を示すガラス製品を製造する方法。

#### 【0004】

従来例1及び従来例2には、偏光ガラスに用いられるガラスとして、例えばフォトクロミック特性を示し、主として、酸化物換算の重量%で示される6～20%の $R_2O$ （但し、 $R_2O$ は、0～2.5%の $Li_2O$ 、0～9%の $Na_2O$ 、0～17%の $K_2O$ および0～6%の $Cs_2O$ からなる）、14～23%の $B_2O_3$ 、5～25%の $Al_2O_3$ 、0～25%の $P_2O_5$ 、20～65%の $SiO_2$ 、0.004～0.02%の $CuO$ 、0.15～1.3%の $Ag$ 、0.1～0.25%の $Cl$ および、0.1～0.2%の $Br$ から成り、組成中に

CuO以外の二価金属酸化物がほとんど含まれない場合には $R_2O : B_2O_3$ のモル比が約0.55～0.85であり、Ag : (Cl + Br)の重量比が約0.65～0.95である組成等が開示されている。

#### 【0005】

また、この種の偏光ガラスは、ハロゲン化銀結晶を還元する工程において還元されるハロゲン化銀は表層部のみであり、ガラスマトリックス中には大量のハロゲン化銀結晶が存在する。このハロゲン化銀がフォトクロミック特性を示す場合、紫外および可視短波長の光照射によって暗黒化し可視及び近赤外光を吸収するため偏光ガラスの偏光特性の悪化、特に透過損失の増大を引き起こす。

#### 【0006】

そのため、従来例1には、偏光ガラスを非フォトクロミックとするための組成として、上記のフォトクロミック特性を示す組成において、CuOをほとんど含有しないかモル比 $(R_2O - Al_2O_3) : B_2O_3 < 0.25$ としたものが開示されている。

#### 【0007】

さらに、別の非フォトクロミック性偏光ガラスとして、特許第2628014号公報（従来例3）がある。従来例3は、従来例1において、ガラスバッチ熔融中またはハロゲン化銀結晶を生成させるための熱処理中に銀が金属状態に還元されてしまい、ハロゲン化銀結晶を生成させるための熱処理中にハロゲン化銀結晶が生成されないという問題点を指摘した上で、非フォトクロミック性のハロゲン化銀含有偏光ガラスの組成として、実質的に銅を含まず、かつガラス中の銀を酸化状態に保持するのに有効な量の $CeO_2$ を含有するものが記載されている。この $CeO_2$ は、銀の酸化剤として機能するがフォトクロミック特性を発揮させてしまうと考えられていたCuOの代替として、フォトクロミック特性を示さずに銀の酸化剤として機能する物質として採用されたものである。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

この種の偏光ガラスは、ハロゲン化銀を析出するための熱処理工程が含まれるため、ガラスの安定性が非常に重要となる。しかしながら、上記した偏光ガラス

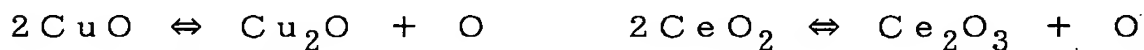


の組成は、ガラスが熱的に不安定で、熱処理の際にガラスが失透、即ちハロゲン化銀結晶以外の結晶が析出してしまう結果ガラスに曇りが生ずるという問題点があった。その結果、偏光ガラスに入射された光が散乱してしまい、透過損失が増大してしまい、特に近年において、光通信分野等における光学部品に用いられる偏光ガラスにおいてはより高い消光比と低い損失とが求められるために、透過損失の増大は大きな問題となる。

## 【0009】

さらに、非フォトクロミック性偏光ガラスの製造において、従来例3において採用された $\text{CeO}_2$ は、下記式に示されるように、 $\text{CuO}$ と同様に酸化作用を有し、 $\text{Ag}$ の還元防止に有効である。しかしながら、このような $\text{CuO}$ や $\text{CeO}_2$ といった酸化剤を添加する方法では、ガラス溶融の際の溶融雰囲気や溶融条件によって $\text{Ag}$ の還元防止に必要な添加量を変えなければならず、またガラス中には、 $\text{Cu}^{2+}$ と $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ と $\text{Ce}^{3+}$ イオンが共存し、これらのイオンの化学平衡が温度によっても容易に変化するので後続のハロゲン化銀形成のための熱処理過程で逆に銀を金属状態に還元してしまう恐れがある。

## 【化1】



## 【0010】

さらに $\text{CeO}_2$ を加えた場合でも、完全に非フォトクロミックとならず、 $\text{Ag}$ ハライド結晶以外の好ましくない結晶析出を助長する核形成の原因となり、透過損失の増大を引き起こしてしまうという問題点があった。

## 【0011】

本発明は、上記問題点を鑑みてなされたものであり、透過損失が低く、高い消光比を有する偏光ガラスを提供することを目的とする。また、本発明は、 $\text{CuO}$ や $\text{CeO}_2$ といった酸化剤を実質的に添加せずに、ガラスの溶融やハロゲン化銀結晶生成のための熱処理工程において、銀が還元されて金属銀が析出することを防ぐことができる偏光ガラスを提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】

この種の偏光ガラスの母材ガラスとなるガラスに類似するガラスとしては、フォトクロミックガラスの組成がある。特公昭56-51143号公報（参考例1）は、本発明者が発明者となっている、ハロゲン化銀結晶を含有する眼鏡用フォトクロミックガラスの組成が開示されたものである。

眼鏡レンズ用ガラスにおいては標準となっている屈折率（ $N_d$  1.523）に合わせるといふ技術課題があり、特公昭56-51143号公報は、屈折率上昇成分である $TiO_2$ 及び $ZrO_2$ の導入を行う際に、 $TiO_2$ 量を少量に抑え、そして $ZrO_2$ は $Al_2O_3$ の少ない組成に導入することが有効であり、これによって屈折率が1.5以上で液相温度が低く熱的に安定なガラスが得られ、更に、光応答性能及び化学耐久性も $Al_2O_3$ を多く含む組成よりもむしろよくなるということが記載されている。

#### 【0013】

一方、近年、光学部品としての偏光ガラスとして要求される消光比は益々高くなり（現在主として用いられている光通信分野での波長（中心波長1.31 $\mu m$ 及び1.55 $\mu m$ ）において、例えば40～50dB以上）このような高性能な偏光ガラスにおいては透過損失の低減が非常に重要な課題である。そこで、本発明者は、偏光ガラスの母材ガラスの組成においても、上記の参考例1に述べられているような手段を用いることによって、従来例1及び従来例2に開示されている偏光ガラスに比べてガラスの熱的安定性を向上させて熱処理によるガラスの失透を避けることによって入射光の散乱を防止すること、及びガラスの屈折率を上げることによって、ハロゲン化銀結晶との屈折率差に起因する光散乱を低減することで、最終的に偏光ガラスとしたときに入射光の透過損失を低減できるという知見に基づき、本発明に至った。

#### 【0014】

具体的には、本発明は、ガラス基体の少なくとも表面層に配向分散された形状異方性粒子を含む偏光ガラスであって、前記ガラス基体がwt%で表示して、

$SiO_2$  50～65%、

$B_2O_3$  15～22%、

$Al_2O_3$  0～4%、

$\text{ZrO}_2$  2~8%、

$6\% < \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 < 12\%$ 、

$\text{R}_2\text{O}$  6~16% (但し、RはLi、Na及びKの少なくとも1つである)、

$\text{Li}_2\text{O}$  0~3%、

$\text{Na}_2\text{O}$  0~9%、

$\text{K}_2\text{O}$  4~16%、

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ 、

BaOおよび/またはSrO 0~7%、

$\text{TiO}_2$  0~3%

以上から実質的になる組成100wt%に対し、

Ag 0.15~1.0%、

Clおよび/またはBr Agの化学当量以上を少なくとも含み、

前記形状異方性粒子が金属Ag粒子であることを特徴とする偏光ガラスである。

#### 【0015】

上記ガラス組成において、最も特徴的部分は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量を少なくしたこと、及び $\text{ZrO}_2$ を含有させたことによってガラスの熱的安定性を高め、ガラスの熔融時又はハロゲン化銀析出のための熱処理の際に銀が析出してしまう等不要な結晶が析出してしまうことを防止するようにしたものである。

#### 【0016】

尚、上記ガラスにおいては、CuOを0.002~0.03wt%含有すればフォトリソミックガラスとなるし、CuOを実質的に含有しなければ非フォトリソミックガラスとなる。このフォトリソミック特性は、挿入光が可視域の場合、そのフォトリソミズムの発現による吸収が挿入損失となるため避けるべきである。また、挿入光が赤外域の場合は、フォトリソミック特性はさほど問題とならないが、フォトリソミズムの発現による吸収がわずかでも赤外域にかかる恐れも考えられるため、避けた方が好ましい。いずれにしても、近年における光学部品用偏光ガラスでは、フォトリソミック特性は不要であり、どちらかというとなない方が好ましい。

#### 【0017】

非フォトクロミック性偏光ガラスとした場合、本発明のガラスによれば、CuOのような酸化剤を含有しなくとも、ガラスの熔融中あるいはハロゲン化銀形成のために熱処理工程における金属銀への還元は充分防止することができる。それは、母材ガラスを高い塩基性としているからである。そのために、本発明においては、K<sub>2</sub>Oを必須成分として含み、かつ、K<sub>2</sub>OをLi<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>Oよりも多く含むことにより、ガラスを高い塩基性に保つことができ、好ましくは、さらにRO（アルカリ土類金属酸化物）特にBaOを含むことによって、母材ガラスを高い塩基性とすることができる。また、Cu<sup>2+</sup>イオンは、近赤外線に吸収があるため、CuOを含有しないことにより、近赤外領域での透過損失を低減することができる。

## 【 0 0 1 8 】

本発明の偏光ガラスの組成について、より詳しく説明する。

SiO<sub>2</sub>の含有量は、50-65wt%とする。50wt%より少ないと化学的耐久性が悪くなり、また65wt%より多いと熔融が困難となるため好ましくない。さらに好ましいSiO<sub>2</sub>の含有量は55-62wt%である。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量は、15-22wt%とする。15wt%より少ないとハロゲン化銀粒子が析出し難くなり、また、22wt%よりも多いとガラスの化学的耐久性が悪化するので好ましくない。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量の好ましい範囲は16-20wt%である。

## 【 0 0 1 9 】

R<sub>2</sub>Oの含有量は、6-16wt%とする。6%よりも少ないと熔融が困難となり、16wt%よりも多いとハロゲン化銀粒子が析出しにくくなる。但し、RはLi、Na及びKの少なくとも1つである。R<sub>2</sub>Oの含有量は、好ましくは8-12wt%とする。

また、Li<sub>2</sub>Oの含有量は、0-3wt%、Na<sub>2</sub>Oの含有量は、0-9wt%、K<sub>2</sub>Oの含有量は、4-16wt%、Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O<K<sub>2</sub>Oとする。Li<sub>2</sub>Oはガラスの粘性を下げ、熔融性をよくするが3wt%より多いとガラス自体が分相、結晶化し易くなる。Na<sub>2</sub>Oは含有しても良いが、ガラスの塩基性を保持するためには9wt%以下に抑えるべきである。K<sub>2</sub>Oはガラスの塩基性を高める有効な成分であるが、4wt%より少ないと効果に乏しく、ガラスの粘性も高くなる。16wt%

より多いとハロゲン化銀粒子が析出しにくくなる。また、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} < \text{K}_2\text{O}$ とすることによって、ガラスの塩基性を高くすることができる。

## 【 0 0 2 0 】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は、0 - 4 wt%とし、 $\text{ZrO}_2$ の含有量は、2 - 8 wt%とする。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が4 wt%よりも多いと、 $\text{ZrO}_2$ との組合せにおいて、ガラスの熱安定性が悪化し、失透しやすくなる。また、 $\text{ZrO}_2$ が2 wt%よりも少ないと $\text{Al}_2\text{O}_3$ との組合せにおいて化学耐久性が得られず、また屈折率上昇効果が得られない。また、 $\text{ZrO}_2$ が8 wt%よりも多いと、ガラスの結晶化に対する熱的安定性が得られない。

また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ の合計量は、6 wt%よりも多く12 wt%よりも少なくする。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ の合計量が6 %以下では、化学的耐久性の良いガラスが得られず、12 %以上ではガラスを不安定にする。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を少なくする代わりに $\text{ZrO}_2$ を含有させることで、 $\text{ZrO}_2$ は $\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも銀の還元防止作用が高いと考えられるため、銀の還元防止効果が高められることも考えられる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は、好ましくは1 - 3.5 wt%とし、 $\text{ZrO}_2$ の含有量は、好ましくは4 - 7 wt%とし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{ZrO}_2$ の合計量は、好ましくは7 - 10 wt%とする。

## 【 0 0 2 1 】

$\text{BaO}$ および $\text{SrO}$ は、一方又は両方を、ガラスの塩基性を高めるために導入することが好ましいが、7 wt%より多く含有させるとハロゲン化銀粒子が析出しにくくなり好ましくない。塩基性を高め銀の還元を防ぐために、特に $\text{BaO}$ を0.5 - 5 wt%含ませることが好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

$\text{TiO}_2$ は、ガラスの屈折率の増大に寄与し、さらにフォトクロミズムを引き起こす近紫外～可視短波長光をよく吸収するので、特にガラスを非フォトクロミックとする際に含有することが好ましい。その際、3 wt%を越えるとガラスの失透傾向が増大するので好ましくない。さらに好ましい $\text{TiO}_2$ 含有量は、0.5 - 2 wt%である。

## 【 0 0 2 3 】

Agは、上記酸化物から実質的になる組成100 wt%に対して0.15 - 1

、0%含まれる。Agは0.15wt%より少ないと、析出するハロゲン化銀粒子の量が少なく高い消光比が得られず、1.0wt%以上では逆に多すぎて挿入損失が高くなるとともに、溶解後の冷却時にハロゲン化銀粒子がガラス中に析出してしまい、ハロゲン化銀粒子の粒径の制御が困難となる。

## 【0024】

Cl及び／又はBrは、ガラス中にハロゲン化銀粒子を析出させるためにはAgイオンとして溶解しているAgの化学当量以上必要であるが、ガラス溶解時に揮発しやすいので、通常AgClやAgBrで加える他に、補充のためアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩化物、臭化物で過剰に加えられる。この過剰に加えるCl、Brの量はガラス溶解の方法や規模によって異なるが、通常0.3-0.6wt%である。

## 【0025】

以下、本発明の偏光ガラス製造プロセスにおけるAgの状態変化について説明する。

母材ガラス基体には、Agは $Ag^+$ イオンとして分散溶解している。母材ガラスを熱処理することにより、母材ガラス中にイオン状態で分散溶解している $Ag^+$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ がガラス中を拡散し、 $Ag^+$ と $Cl^-$ 、 $Br^-$ が化学結合してハロゲン化銀分子となり、更にこれらが集合してハロゲン化銀粒子としてガラス中に析出する。その後、線引き（伸長）を行うと、ガラスの線引き温度でハロゲン化銀粒子が溶けて液滴となり、ガラスの延伸に伴って容易に伸長される。よって、線引き後のガラスには、伸長された形状異方性のハロゲン化銀が存在する。線引き後のガラスを水素ガス雰囲気中で還元熱処理することにより、水素分子がガラス中に拡散していき、固相のハロゲン化銀粒子が形状異方性を保ったまま粒子表面から還元され、 $Ag^+$ イオンの一部又は全てが金属銀粒子となる。従って、ガラス基体中のAg量は還元前後で変化しない。

尚、その他の成分についても、還元前後で組成に実質的な違いはない。但し、Cl及びBrは、還元反応で生じたHCl、HBrとして若干失われる可能性がある。

## 【0026】

本発明の偏光ガラスは、上記組成を有するガラス基体の少なくとも表面層に配向分散された形状異方性粒子を含み、前記形状異方性粒子が金属 A g 粒子である。

本発明の偏光ガラスにおいて、形状異方性銀粒子を含む層は、ガラス基体の表面からの一部又は全部であり、この層の厚みは、例えば  $20 \sim 100 \mu\text{m}$  である。また、形状異方性粒子の形状は、通常細長い紡錘状であり、形状異方性粒子の長径の寸法は、例えば  $300 \sim 1500 \text{ nm}$  の範囲であり、縦横比（アスペクト比）は、例えば  $5 \sim 60$  の範囲である。

#### 【0027】

次に本発明の偏光ガラスの製造方法について説明する。

ガラスを上記組成範囲となるように調合し、周知の方法を用いて溶融する。その後、ガラスを成形し、熱処理を行い、ハロゲン化銀粒子を析出させる。この際の熱処理温度は、ガラスの屈伏温度以上、ハロゲン化銀結晶がガラスに再溶融する温度以下の概ね  $600^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$  の温度で行うことができる。

#### 【0028】

次に、このガラスの線引きを行うが、線引きを行う前のプリフォームを精密研磨及び/又は酸によりエッチングを行って線引きのための板状プリフォームを形成することが好ましい。線引き前の精密研磨及び/又はエッチングは、線引きの際のガラスの破損を防止するのに非常に有効である。最も好ましくは、精密研磨とエッチングをこの順番で両方行うのかよい。線引きは、ガラスの粘度が  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$  ポアズとなる温度で行うことができるが、ガラスを破損せずにハロゲン化銀粒子を延伸する上で、 $2 \times 10^6$  ポアズを超え、 $7 \times 10^7$  ポアズ以下となる温度で行うことが好ましい。また、同様の理由により線引きの際の応力は、 $50 \text{ kg/cm}^2 \sim 600 \text{ kg/cm}^2$  とすることが好ましい。

#### 【0029】

延伸して得られたガラスは、ガラス表層のハロゲン化銀を還元するために還元雰囲気中で熱処理を行う。この熱処理は水素ガスをフローしながら、例えば  $350 \sim 460^\circ\text{C}$  の温度で大気圧で行うことができる。

#### 【0030】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに説明する。

表 1 に本発明の実施例をまとめて示す。また、比較例 1 及び 2 として特公平 9 - 2 6 2 8 0 1 4 号（従来例 3）および特開昭 5 6 - 1 6 9 1 4 0 号（従来例 2）の各従来技術によるガラスの組成とハロゲン化銀結晶析出熱処理後の外観、フォトクロミズムの有無を併せて示す。

【 0 0 3 1 】



【表 1】

本発明の実施例および比較例（各成分は重量％）

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1 従来例 3 の 表 1 No.3	比較例 2 従来例 2 の 表 1 No.10
SiO <sub>2</sub>	59.1	57.5	61.0	59.1	56.3	58.6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.1	20.5	17.2	18.1	18.1	18.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	3.5	—	2.0	6.2	9.51
Li <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	1.8	2.2	1.8	1.8	1.86
Na <sub>2</sub> O	—	—	1.0	—	4.1	2.95
K <sub>2</sub> O	8.1	9.0	6.9	8.1	5.7	9.77
BaO	3.4	1.2	2.2	3.4	—	—
TiO <sub>2</sub>	1.5	—	2.0	1.5	2.3	—
ZrO <sub>2</sub>	5.9	6.5	7.5	5.9	5.0	—
Ag	0.3	0.4	0.4	0.3	0.22	0.32
CuO	—	—	—	0.016	—	0.016
CeO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
Cl	0.6	0.5	0.6	0.6	0.24	0.30
Br	—	0.3	—	—	0.20	0.15
熱処理 平均粒径	760°C 1hrs 110μm	730°C 2hrs 95μm	740°C 5hrs 100μm	730°C 8hrs 113μm	720°C 2hrs —	720°C 20min —
熱処理後外観	白濁 半透明	白濁 半透明	白濁 半透明	白濁 半透明	暗紫色の濁り 半透明	暗紫色の濁り 半透明
金属銀析出	無	無	無	無	有	有
銀ハライド 以外結晶析出	無	無	無	無	有 (TiO <sub>2</sub> 結晶)	無
フォトクロミズム	無	無	無	有	僅かに有	有
延伸温度 延伸張力	685°C 177Kg/cm <sup>2</sup>	675°C 200Kg/cm <sup>2</sup>	695°C 200Kg/cm <sup>2</sup>	685°C 177 Kg/cm <sup>2</sup>	—	—
還元熱処理	440°C16hrs	430°C8hrs	450°C4hrs	440°C16hrs	—	—
消光比 1.31μm 1.55μm	5.4 dB 5.0 dB	5.6 dB 5.0 dB	5.5 dB 5.4 dB	5.3 dB 5.2 dB	—	—
挿入損 1.31μm 1.55μm	0.04 dB 0.04 dB	0.03 dB 0.03 dB	0.03 dB 0.03 dB	0.04 dB 0.04 dB	—	—

## 【0032】

なお、表 1 において、フォトクロミズムの有無は熱処理後 2 mm 厚に研磨したガラスに 500 W キセノンランプを 50 cm 離して 10 分間照射し、照射によるガラスの着色を目視観察すると共に照射前後の波長 650 nm における透過率の変化を測定して判定した。

また、消光比および挿入損は厚さ 0.2 mm で両面反射防止コートした場合の測定値である。

偏光ガラスの消光比は、各波長の半導体レーザー光をファイバコリメータによって平行光とし、これを位相補償器、グラントムソンプリズムを介して測定する偏光ガラスに垂直に入射し、光軸に垂直な面内で偏光ガラスを回転させ、まず最小透過光量  $P_1$  を、次に偏光ガラスを 90 度回転して最大透過光量  $P_2$  を測定して、下式 (1) によって求めた。また、損失は、偏光ガラスのない状態での光量  $P_0$  を測定し、下式 (2) で求めた。

$$\text{消光比 (dB)} = -\text{Log} (P_1/P_2) \quad \dots (1)$$

$$\text{損失 (dB)} = -\text{Log} (P_2/P_0) \quad \dots (2)$$

この偏光ガラスを光通信用の光アイソレータに用いる場合、表面のフレネル反射を最小限に抑える必要がある。このため、偏光ガラスには、通常、反射防止膜が成膜される。本実施例の変更ガラスには、各々の使用波長で反射率が最小になるように膜厚設計した  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  の構成からなる三層反射防止膜が成膜されており、反射率は両面で 0.1 ~ 0.2 % である。

### 【 0 0 3 3 】

#### 実施例 1

表 1 の実施例 1 の組成からなるガラスを 5 リットル白金坩堝にて約 1450℃ で溶解した後、鑄型に流し込み 530℃ で徐冷し母材ガラスブロックを作製した。なお、ガラス原料には通常光学ガラス原料として使用されている  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  の酸化物および  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  などの化合物を、そして 銀および塩素の原料としては  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$  などを用いることができる。

### 【 0 0 3 4 】

次に、このガラスブロックを約 70 × 230 × 10 mm サイズに切断し、これを耐火物製のモールドに入れて電気炉でガラスの軟化点より 60℃ 高い 760℃ にて 1 時間熱処理して塩化銀結晶粒子が析出したガラスを得た。透過型電子顕微鏡観察によれば析出した塩化銀の平均粒径は 110 nm であった。熱処理前、無色透明なガラスが熱処理後塩化銀結晶の析出によって白濁し半透明になったが、

図 1 の分光透過率曲線（厚さ 2 mm）の線図①に示すように、還元された銀の析出による吸収・着色は全く見られなかった。さらに、750℃ 8 時間過剰に熱処理した平均粒径が 133 nm のガラスの X 線回折像では塩化銀結晶のみの回折像が観察され、塩化銀以外の結晶は析出していないことが確認された。

## 【 0 0 3 5 】

この熱処理したガラススラブを約 60 × 220 × 2 mm の板状にした後精密研磨を行い、さらにこれをフッ酸と硫酸の混合液で 5 分間エッチングして表面の加工傷を除去し延伸用の板状プリフォームを作製した。

## 【 0 0 3 6 】

電気炉の上部と下部に各々プリフォームの送り機構と引張り機構を備えた延伸装置の送り装置にこのプリフォームを取付け約 100 g の錘をつけて、プリフォームの先端が最も温度の高い炉中央よりやや下に位置するようにセットしてから加熱する。ガラスの粘度が  $8 \times 10^7$  ポアズに相当する 685℃ まで昇温して約 30 分ほど保持するとプリフォームの先端部が軟化、ネックダウンして炉下端の開口部から降下してくる。これをモータードライブ機構付きの引取り用ローラーに挟み、引取りを開始する。プリフォーム送り速度 25 mm/分、引取り速度 0.4 m/分で延伸を行ない、断面が約 15 × 0.47 mm のリボン状ガラスを連続して約 1.5 m 得た。ロードセルで測定した延伸時の引張り荷重は 12.5 Kg で、リボンの断面積で割って求めた延伸張力は 177 Kg/cm<sup>2</sup> である。

## 【 0 0 3 7 】

延伸されたガラスリボンを長さ約 65 mm の短冊状に切り、両面を 0.2 mm 厚に研磨した後、水素ガスをフローしながら 430℃ で 1.6 時間還元熱処理をした。得られたガラスの透過率曲線を図 2 に示す。線図①は偏光透過軸に対して平行に偏光を入射した場合、線図②は透過軸に垂直に偏光を入射した場合で、線図②の吸収ピーク波長は約 1.27 μm である。また、透過型電子顕微鏡観察によれば延伸粒子の平均アスペクト比は約 14 であった。ガラス両面に各 1.31 μm および 1.55 μm 用の反射防止膜を成膜して測定した消光比、挿入損は各々の波長において 54 dB、0.04 dB および 50 dB、0.04 dB であった。

## 【 0 0 3 8 】

延伸の荷重を 1 4 K g (張力 1 9 7 K g / c m<sup>2</sup>) に上げ、その他は上記と全く同じ条件で作製したガラスでは、吸収ピーク波長が 1 . 4 8 μ m、アスペクト比が 1 7 で、波長 1 . 3 1 μ m において消光比 5 2 d B、挿入損 0 . 0 4 d B、1 . 5 5 μ m において 5 6 d B、0 . 0 4 d B であった。

## 【 0 0 3 9 】

## 実施例 2 ～ 4

実施例 2 と 3 は実施例 1 と異なる組成からなるガラスの実施例であり、実施例 4 は実施例 1 に 0.016wt% の CuO を加えたものである。これらのガラスを実施例 1 と同様の手順で、表 1 に示す各条件で偏光ガラスを作製し、全てのガラスで消光比 5 0 d B 以上、挿入損 0 . 0 5 d B 以下の良好な偏光特性が得られた。

## 【 0 0 4 0 】

これらのガラスでは溶解ガラスは勿論、ハロゲン化銀結晶粒子析出熱処理後のガラスにおいても還元された金属銀およびハロゲン化銀結晶以外の結晶の析出は全く認められなかった。

## 【 0 0 4 1 】

また、CuO を微量含む実施例 4 は紫外線に感光して暗化しフォトリソミズムを示したが、実施例 2, 3 は実施例 1 と同様に全く感光性がなく非フォトリソミックであった。

これらの実施例により、本発明のガラスでは CuO 含有の如何に拘らず、銀イオンが還元されて金属銀として析出し透過率を低下させる（着色する）ことがなく、かつハロゲン化銀以外の結晶が析出しないことが示された。すなわち、偏光ガラスの偏光特性の悪化要因が取り除かれた。

## 【 0 0 4 2 】

## 比較例 1, 2

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> を多く含み、BaO を含まない特公平 9 - 2 6 2 8 0 1 4 号 (従来例 3) の表 1 の実施例 No. 3 (比較例 1) および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多く含み、BaO を含まない特開昭 5 6 - 1 6 9 1 4 0 号 (従来例 2) の表 1 の実施例 No. 1 0 (比較例 2) の組成のガラスを作製し、ハロゲン化銀結晶析出熱処理後のガラスの外観およびフォトリソミズムについて本願のガラスと比較した。

特公平 9-2 6 2 8 0 1 4 号の実施例 No.3 ガラスでは、明細書にも記載されているように 720℃ 2 時間の熱処理によってガラス中にハロゲン化銀結晶の他に還元された金属銀とルチル結晶が析出し、その結果、ガラスは暗紫色の濁りを呈し、僅かではあるがフォトリソミズムを示した。この特公平 9 は実質的に銅を含まず非フォトリソミックであって、ガラス中の銀を酸化状態に保持するのに有効な量の  $\text{CeO}_2$  を含有することを特徴としているが、本願よりも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を多く含み、 $\text{BaO}$  を含まず  $\text{K}_2\text{O}$  含有量の少ない組成では  $\text{CeO}_2$  の含有がガラス中の銀を酸化状態に保持するのに不可欠であると解釈される。

## 【 0 0 4 3 】

また、特開昭 5 6 - 1 6 9 1 4 0 号の実施例 NO.10 は  $\text{CuO}$  を含みフォトリソミックなガラスであるが、 $\text{CuO}$  含有にも拘らず 7 2 0℃ 2 0 分の熱処理によって比較例 1 と同様にガラスは暗紫色を呈し、図 1 の線図②に示すように広い波長域に渡って透過率が低下した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を多く含むガラスでは銀が還元されやすいことを示している。

## 【 0 0 4 4 】

尚、上記実施例においては、光通信で主として用いられている 1. 3 ~ 1. 6  $\mu\text{m}$  の波長範囲での偏光特性について述べたが、本発明においては偏光特性の悪化要因を取り除いていることにより、他の波長においても効果を有することは明らかであり、例えば光アンプの 0. 9 8  $\mu\text{m}$  励起光源用光アイソレータ用偏光ガラス等にも最適に用いることができる。

## 【 0 0 4 5 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、消光比、挿入損の偏光特性を悪化させる金属銀やハロゲン化銀以外の結晶を析出することがなく、かつ非フォトリソミックにできるので優れた偏光特性（例えば中心波長 1. 3 1  $\mu\text{m}$  及び / 又は 1. 5 5  $\mu\text{m}$  において消光比 5 0 d B 以下、挿入損失 0. 5 d B 以下）を有する偏光ガラスを製造することができる。さらに、核形成剤となってハロゲン化銀以外の結晶の析出を助長し、銀の酸化剤としての効果も不安定な  $\text{CeO}_2$  を用いなくても金属銀の析出を防止できるので高性能の偏光ガラスを安定、確実に製造できる。

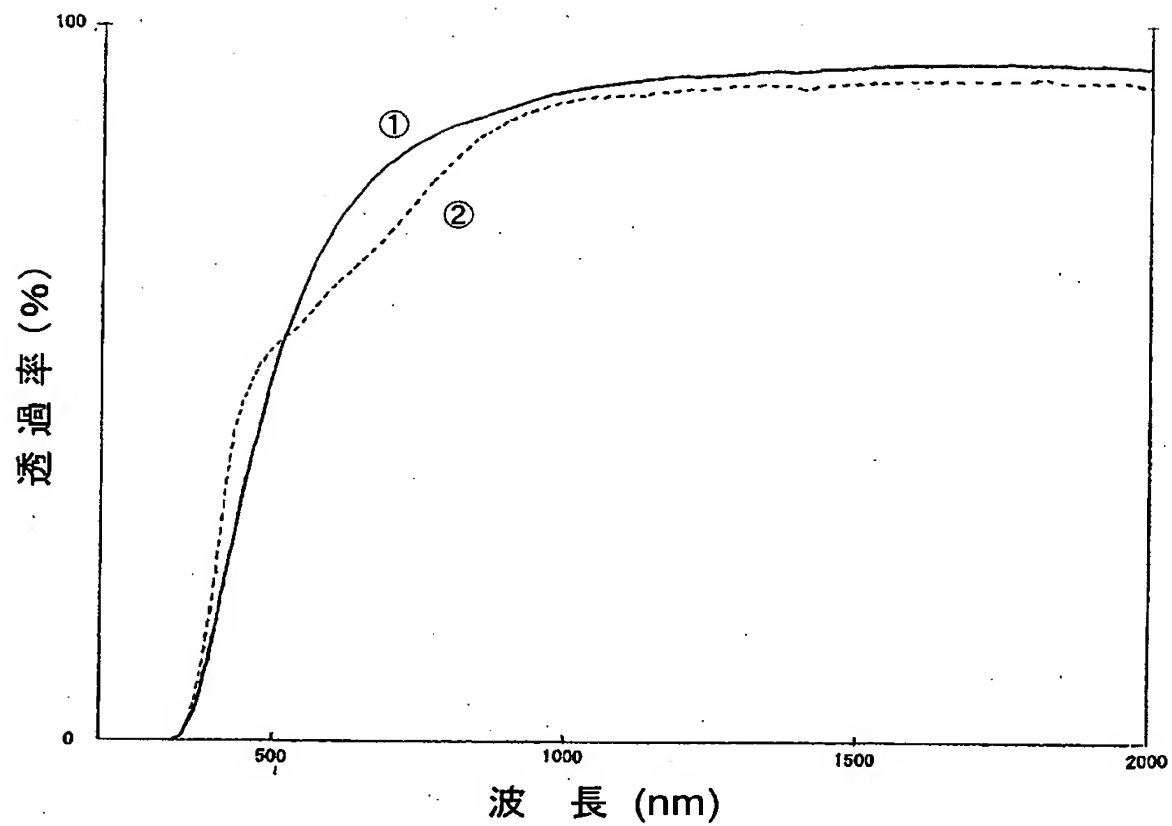
【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 熱処理後（還元前）のガラスと比較例 2 の熱処理後（還元前）のガラスの分光透過率曲線。

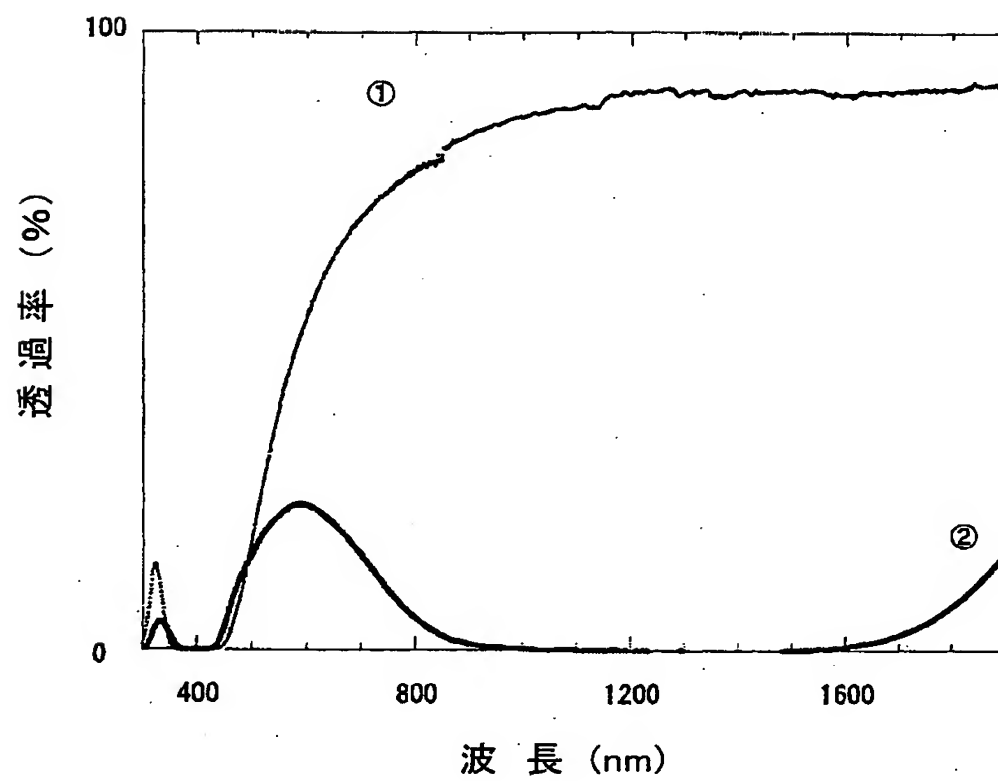
【図 2】 実施例 1 で得られた偏光ガラスの分光透過率曲線。

【書類名】 図面

【図1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透過損失が低く、高い消光比を有する偏光ガラスを提供すること。CuOやCeO<sub>2</sub>といった酸化剤を実質的に添加せずに、ガラスの溶融やハロゲン化銀結晶生成のための熱処理工程において、銀が還元されて金属銀が析出することを防ぐことができる偏光ガラスを提供すること。

【解決手段】 ガラス基体の少なくとも表面層に配向分散された形状異方性粒子を含む偏光ガラスであって、前記ガラス基体がwt%で表示して、SiO<sub>2</sub> 50～65%、

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15～22%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～4%、ZrO<sub>2</sub> 2～8%、6% < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> < 12%、R<sub>2</sub>O 6～16%（但し、RはLi、Na及びKの少なくとも1つである）、Li<sub>2</sub>O 0～3%、Na<sub>2</sub>O 0～9%、K<sub>2</sub>O 4～16%、Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O<K<sub>2</sub>O、BaOおよび／またはSrO 0～7%、TiO<sub>2</sub> 0～3%

以上から実質的になる組成100wt%に対し、Ag 0.15～1.0%、Clおよび／またはBr Agの化学当量以上を少なくとも含み、前記形状異方性粒子が金属Ag粒子であることを特徴とする偏光ガラス及びその製造方法。

【選択図】

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000113263]

1. 変更年月日

1990年 8月16日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

氏 名

ホーヤ株式会社